

WATER-BASED PIGMENT INK

Patent Number: JP10046079

Publication date: 1998-02-17

Inventor(s): AIDA KENJI;; ISHII MASUKAME;; SAKUMA TADASHI;; YANAGI HIDEKI;; SUZUKI SHOICHI;; WAKABAYASHI SHIGEMI;; TSUJII YOSHIAKI

Applicant(s): KAO CORP

Requested Patent: JP10046079

Application Number: JP19960207429 19960806

Priority Number (s):

IPC Classification: C09D11/00; C09D11/10

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ink good in pigment dispensability over a long period and under high-temperature storage by blending water with a pigment, a high molecular dispersant comprising a copolymer from an alkylene oxide- added (meth)acrylic acid derivative and a specific monomer and an anionic surfactant.

SOLUTION: This water-based pigment ink excellent in pigment dispersion stability over a long period and under high-temperature storage, thus suitable for ink jet printing use, is obtained by blending water with (A) a pigment such as carbon black, (B) a high molecular dispersant comprising a copolymer from an alkylene oxide-added (meth)acrylic acid derivative of formula I (R1 and R2 are each H or a lower alkyl; (m1) is an integer of 0-2; AO is a 2-3C oxyalkylene group; (n) is an integer of 1-300; X is H or a lower alkyl) and a monomer of formula II [R3 to R5 are each H, a lower alkyl or of the formula (CH₂)_{m2} COOHM₂ (M₂ is H, an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, etc.; (m2) is an integer of 0-2); M₁ is the same kinds as M₂], and (C) an anionic surfactant such as an alkylbenzenesulfonate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

特開平10-46079

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51) Int.Cl.
C 09 D 11/00
11/10

識別記号
P S Z
P T N

序内整理番号

F I
C 09 D 11/00
11/10

技術表示箇所
P S Z
P T N

審査請求 有 請求項の数4 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平8-207429

(22)出願日

平成8年(1996)8月6日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 會田 健二

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 石井 萬壽亀

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 佐久間 正

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系顔料インク

(57)【要約】

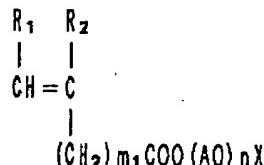
【課題】 長期間及び高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散安定性に優れ、特にインクジェット記録用インクとして適した水系顔料インクを提供すること。

【解決手段】 本発明の水系顔料インクは、顔料、アルキレンオキシド付加(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤、及びアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする。

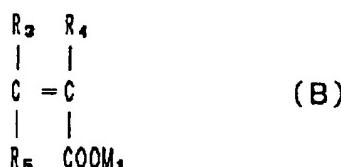
【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料、アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤、及びアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする水系顔料インク。

【請求項2】 上記アニオン界面活性剤が、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸



(式中、R₁ 及びR₂ は水素原子又は低級アルキル基を示し同一又は異なってもよく、m₁ は0~2の整数を示し、AOは炭素数2~3のオキシアルキレン基を示し、nは1~300の整数を示し、Xは水素原子又は低級アルキル基を示す。)



(式中、R₃、R₄及びR₅は水素原子、低級アルキル基又は(CH₂)_{m₂}COOM₂を示し同一又は異なってもよく、M₁及びM₂は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンを示し同一又は異なってもよく、m₂は0~2の整数を示す。また、一般式(B)においては、その酸無水物も含む。)

【請求項4】 インクジェット記録用インクである、請求項1~3の何れかに記載の水系顔料インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系顔料インクに関する、更に詳しくは長期間及び高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散安定性に優れた水系顔料インクに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、長期保存安定性等を向上させる目的で、顔料、水溶性樹脂及び液媒体を含有し、該顔料及び該水溶性樹脂を特定の重量比とした水系顔料インクが知られている（特開平4-110363号公報）。かかる水系顔料インクにおいて用いられる水溶性樹脂は、顔料の分散剤として作用するものであり、これにより顔料の分散安定性を向上させてインクの長期保存安定性の向上を図っている。

* 塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸塩、α-スルホ脂肪酸エステル、及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤である、請求項1記載の水系顔料インク。

【請求項3】 上記高分子分散剤が、下記一般式(A)で表される単量体(a)と、下記一般式(B)で表される単量体(b)とを重合して得られる共重合体である、請求項1又は2記載の水系顔料インク。

* 10 【化1】

【0003】しかしながら、上記公報記載の水系顔料インクは、顔料の分散安定性が未だ十分ではなく、特に、長期間又は高温保存下等の過酷な条件下における分散安定性の低下が顕著である。このため、該水系顔料インクの長期保存安定性は不十分なものであった。特に、顔料の低分散安定性は、かかる水系顔料インクをインクジェット記録用インクとして用いた場合に大きな問題となる。

【0004】上記公報記載の水系顔料インクにおける顔料の分散安定性が不十分である理由は、下記の通りであると推察される。即ち、該水系顔料インクにおける水溶性樹脂（分散剤）としては、具体的にはスチレンーアクリル酸（-アクリル酸アルキルエステル）共重合体、スチレンーマレイン酸（-アクリル酸アルキルエステル）共重合体、スチレンーメタクリル酸（-アクリル酸アルキルエステル）共重合体、スチレンーαメチルスチレン-アクリル酸（-アクリル酸アルキルエステル）共重合

50

体、ステレンーマレイン酸ハーフエスチル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、あるいは、これらの塩等が用いられている。これらの水溶性樹脂はインク中において、その分子中における親油性基（例えば、上記共重合体における芳香族環）が顔料表面に吸着すると共に親水性基（例えば、上記共重合体におけるカルボニル部位）が外方を向いた状態で該顔料の表面を取り囲んでいる。そして、上記水系顔料インクでは、該顔料の表面における親水性基同士の電気的反発力により顔料同士の凝集を防ぎ、これにより顔料の分散性の向上を図っている。しかしながら、親水性基同士の電気的反発力には限界があり、しかも、該親水性基は立体障害性がないため、顔料同士の凝集が起こりやすく、その結果、長期間又は高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散安定性が低下すると考えられる。

【0005】従って、本発明の目的は、長期間及び高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散安定性に優れた水系顔料インクを提供することにある。また、本発明の目的は、特にインクジェット記録用インクとして適した水系顔料インクを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは銳意検討した結果、特定の高分子分散剤と、アニオン界面活性剤とを組み合わせて用いることにより、上記目的を達成し得る水系顔料インクが得られることを知見した。

【0007】本発明は上記知見に基づきされたもので、顔料、アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤、及びアニオン界面活性剤を含有することを特徴とする水系顔料インクを提供することにより上記目的を達成したものである。

【0008】

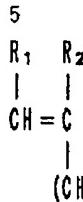
【発明の実施の形態】本発明の水系顔料インクは、上述の通り顔料、特定の高分子分散剤、及びアニオン界面活性剤を必須成分として含有することを特徴とするものである。

【0009】上記特定の高分子分散剤は、アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤である。該アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体は、アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体のみが共重合成分として用いられているものであってもよく、或いはアルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体と、重合性を有する単量体とが共重合成分として用いられているものであってもよい。アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体としては、（メタ）アクリル酸のアルキレンオキシド付加物、該アルキレンオキシド付加物における二重結合炭素に結合する水素原子が各種官能基（例えばカルボキシル基やカルボキシアルキル基）で置換された化合物（例えば、アルキレンオキシド付加マレイン酸、アルキレンオキシド付加イタコン酸、アルキレンオキシド付加シトラコン酸及びアルキレンオキシド付加スマル酸）等が挙げられる。

【0010】アルキレンオキシド付加（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体として特に好ましく用いられるものは、下記一般式（A）で表される単量体（a）と、下記一般式（B）で表される単量体（b）とを重合して得られる共重合体〔以下、この共重合体を「共重合体（1）」という〕である。

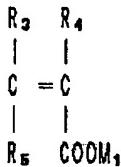
【0011】

30 【化2】



(A)

(式中、R₁ 及びR₂ は水素原子又は低級アルキル基を示し同一又は異なるてもよく、m₁ は0~2の整数を示し、AOは炭素数2~3のオキシアルキレン基を示し、nは1~300の整数を示し、Xは水素原子又は低級アルキル基を示す。)



(B)

(式中、R₃、R₄及びR₅は水素原子、低級アルキル基又は(CH₂)_{m₂}COOM₂を示し同一又は異なるてもよく、M₁及びM₂は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンを示し同一又は異なるてもよく、m₂は0~2の整数を示す。また、一般式(B)においては、その酸無水物も含む。)

【0012】上記共重合体(I)について詳述すると、上記一般式(A)において、R₁ 及びR₂ は、上述の通り水素原子又は低級アルキル基(好ましくはC₁~C₃)を示し、同一でも異なるてもよい。特に、R₁ 及びR₂ が両方とも水素原子であるか又はR₁ が水素原子でR₂ がメチル基であることが好ましい。m₁ は、0~2の整数を示し、好ましくは0又は1である。AOは、炭素数2~3のオキシアルキレン基(即ち、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基)を示し、好ましくはオキシエチレン基である。nは1~300の整数を示し、好ましくは2~150の整数であり、更に好ましくは4~130の整数である。nが0であると分散安定性を十分発揮できず、nが300を超えるとインクの粘度が上昇し、例えばインクジェットプリンタに用いた場合に吐出挙動に悪影響を及ぼすことがある。Xは水素原子又は低級アルキル基(好ましくはC₁~C₅)を示し、好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。

【0013】上記一般式(A)で表される化合物として好ましいものの具体例としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物や、アクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へ

のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。上記一般式(A)で表される化合物において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの双方を付加させる場合には、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。この場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの付加モル比(前者:後者)は、10:90~90:10であることが望ましく、10:90~60:40であることが更に望ましい。

【0014】上記一般式(B)で表される化合物としては、不飽和モノカルボン酸及びその塩並びに不飽和ジカルボン酸及びその塩が挙げられる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸並びにこれらの金属塩や、不飽和ジカルボン酸系单量体であるマレイイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びフマル酸並びにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩並びにこれらの酸無水物である無水マレイイン酸、無水イタコン酸及び無水シトラコン酸が挙げられる。

【0015】上記共重合体(I)においては、上記单量体(a)及び(b)のモル比[单量体(a)/单量体(b)]が0.1/100~100/100であることが好ましく、1/100~70/100であることが更に好ましい。該单量体(a)の比率がこれよりも小さく分散保存安定性が損なわれ、該单量体(a)の比率がこれよりも大きいと水に対する溶解性が低下して分散性50 が低下する虞れがある。即ち、該单量体(a)及び

(b) のモル比をかかる範囲内とすることにより、分散性に優れかつ分散保存安定性に優れた高分子分散剤となるので好ましい。

【0016】上記共重合体(1)においては、その高分子分散剤としての機能を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体を共重合成分として更に用いてよい。該単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ステレン、ステレンスルホン酸等が挙げられる。

【0017】上記単量体(a)及び(b)の共重合様式は、ランダム共重合、ブロック共重合、交互共重合、グラフト共重合の共重合様式をとることができ、得られる共重合体(1)の高分子分散剤としての機能を損なわない限り特に制限されない。

【0018】上記共重合体(1)は、高分子量になると増粘して取り扱い性に劣ること及びインクにした時にインクの粘度が上昇しインクの性能を低下させるという虞れがあることからその重量平均分子量が5000~20万であることが望ましく、5000~7万であることが更に望ましい。

【0019】特に、上記共重合体(1)の中でも、分散性及び分散物の保存安定性の点から、1分子当たりオキシアルキレン基を好ましくは1~300個、更に好ましくは2~150個、一層好ましくは4~130個導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体〔特に、(メタ)アクリル酸のポリアルキレングリコールエステル又はアルコキシポリアルキレングリコールエステル〕と(メタ)アクリル酸系単量体とを重合して得られる共重合体を用いることが望ましい。

【0020】上記共重合体(1)の調製方法は、該共重合体(1)の高分子分散剤としての機能を損なわない限り特に制限されず、従来公知の調製方法が用いられる。調製方法の具体例としては、特開平7-223852号公報の第4欄42行~第5欄11行に記載の方法等が挙げられる。

【0021】本発明の水系顔料インクにおいて、アルキレンオキシド付加(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤、特に上記共重合体(1)を用いることにより顔料の分散性が向上する理由は定かではないが、下記の通りであると推察される。即ち、上記共重合体(1)はインク中において、その分子中における電荷を有する部位(例えばカルボニル部位)が顔料表面に吸着すると共に側鎖のポリオキシアルキレン基が外方を向いた状態で該顔料の表面を取り囲んでいる。該ポリオキシアルキレン基は鎖長が長く立体障害性が高いので、顔料同士の凝集が該ポリオキシアルキレン基によって阻害される。その結果、顔料の分散性や保存安定性が向上すると考えられる。このため、上記共重合体(1)を用いた水系顔料インクは、前述の特開平4-110363号公報記載のステレンーアクリル酸共重合体等のステレ

ン系共重合体、或いはビニルナフタレンーアクリル酸共重合体等のビニルナフタレン系共重合体を用いた水系顔料インクに比して、顔料の分散性や保存安定性、特に長期間又は高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散性や保存安定性が極めて向上するものと考えられる。上記ポリオキシアルキレン基による立体障害性は、本発明の水系顔料インクのpHが高い場合に特に顕著に発現するので、後述するように本発明の水系顔料インクのpHを高い領域に設定することが好ましい。

10 【0022】上記アルキレンオキシド付加(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤は、本発明の水系顔料インク中に0.05~1.0重量%配合されることが好ましい。該高分子分散剤の配合量が0.05重量%に満たないと顔料を十分に安定させるだけの配合量に達していないので保存安定性に欠ける虞れがあり、1.0重量%を超えると分散性や保存安定性がそれ以上向上しないばかりかインクの粘度を上昇させてしまう虞れがある。該高分子分散剤の配合量は、0.1~8重量%であることが更に好ましく、0.5~5重量%であることが最も好ましい。

【0023】本発明の水系顔料インクにおいて用いられるアニオン界面活性剤はその種類に特に制限は無い。好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホカハク酸エステル塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、30 及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤が用いられる。これらの界面活性剤を用いることにより、高分子分散剤の顔料に対する濡れ性がよくなるので好ましい。これらの界面活性剤は単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。特に好ましく用いられる界面活性剤はアルキルベンゼンスルホン酸塩(とりわけ直鎖アルキルのもの)、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩である。

【0024】上記アニオン界面活性剤は本発明の水系顔料インク中に0.01~8重量%配合されることが好ましい。該アニオン界面活性剤の配合量が0.01重量%に満たないと顔料のぬれ性が悪く、分散性が悪くなる虞れがある。また、8重量%を超えると、インクに泡立ちが生じ取り扱い性に問題が起こる虞れがある。該アニオン界面活性剤は本発明の水系顔料インク中に0.01~6重量%配合されることが更に好ましく、0.05~5重量%配合されることが最も好ましい。

【0025】本発明の水系顔料インクにおいては、上記アルキレンオキシド付加(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体からなる高分子分散剤と上記アニオン界面活性剤

との配合比が、該高分子分散剤：該アニオン界面活性剤=1:2~30:1の重量比となるように用いることが好ましい。該高分子分散剤の配合量が上記範囲を超えて多くなると、高分子分散剤の顔料に対する濡れ性が不足し、分散性が低下する虞れがある。一方、該アニオン界面活性剤の配合量が上記範囲を超えて多くなると、インクの泡立ち性が増大し取り扱い性に劣る虞れがある。両者の配合比は、該高分子分散剤：該アニオン界面活性剤=1:1~15:1であることが更に好ましく、1:1~10:1であることが最も好ましい。

【0026】本発明の水系顔料インクにおいて用いられる顔料は、その種類に特に制限は無く、例えば、カーボンブラック；C. I. ピグメント・イエロー-1、5、12、14、17、24、42、53、83、95、97、98及び100；C. I. ピグメント・レッド1、3、4、5、17、22、31、48、49、53、63、64、81:1、88及び101；C. I. ピグメント・ブルー-1、15、16、27、28、29、56、60及び63並びに；C. I. ピグメント・ブラック1及び11等を用いることができ、特に、カーボンブラックを用いることが好ましい。上記顔料は、本発明の水系顔料インク中に1~15重量%配合されることが好ましく、2~10重量%配合されることが更に好ましい。該顔料の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、15重量%を超えて使用しても印字濃度の大幅な向上が困難ないので、上記範囲内とすることが好ましい。また、上記顔料は、インクの保存安定性向上の点から、その平均粒径が0.05~3μmであることが好ましく、0.05~1μmであることが更に好ましい。

【0027】本発明の水系顔料インクを用いて減法混色法によりカラー印刷を行う場合には、黒色、イエロー、マゼンタ、及びシアンそれぞれの顔料を含有する4種類のインクからなる水系顔料インクセットを用いることが好ましい。この場合、黒色顔料としてカーボンブラックを用い、イエロー顔料としてC. I. ピグメント・イエロー-17及び83から選ばれる顔料を用い、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメント・レッド48:3、83及び122から選ばれる顔料を用い、シアン顔料としてC. I. ピグメント・ブルー-15:3を用いると、色再現性が向上するので好ましい。

【0028】本発明の水系顔料インク（特にインクジェット記録用インクとして用いた場合）においては、通常、媒体として水（望ましくは、イオン交換水）が用いられ、水は本発明の水系顔料インク中に70~98重量%配合されることが好ましく、85~95重量%配合されることが更に好ましい。

【0029】上述の成分に加えて、本発明の水系顔料インクには必要に応じて以下に述べるような各種成分を配合することもできる。

【0030】即ち、本発明の水系顔料インクにおいては、上記アニオン界面活性剤とともにノニオン界面活性剤を用いることができる。上記ノニオン界面活性剤はその種類に特に制限は無い。好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル及びアルキル（ポリ）グリコシドよりなる群から選ばれる界面活性剤が用いられる。特に好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルより選ばれる界面活性剤が用いられる。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0031】上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルとしては、1分子当たりのエチレンオキサイドの付加個数が3~35個、好ましくは4~30個のものが好ましく用いられる。特に、該ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、C12~C18のアルコール1分子当たりにエチレンオキサイドが3~35個付加したものを用いることがより好ましい。一方、該ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルとしては、C8~C9のアルキルフェノール1分子当たりにエチレンオキサイドが3~30個付加したものを用いることがより好ましい。

【0032】上記ノニオン界面活性剤は本発明の水系顔料インク中に0.01~5重量%配合されることが好ましい。該ノニオン界面活性剤の配合量が0.01重量%に満たないと動的界面活性に劣り、印字性能の低下を招く虞れがある。また5重量%を超えると、やはり、インクに泡立ちが生じ取り扱い性に問題が起こる虞れがある。該ノニオン界面活性剤は本発明の水系顔料インク中に0.01~3重量%配合されることが更に好ましく、0.05~2重量%配合されることが最も好ましい。

【0033】また、上記ノニオン界面活性剤を用いる場合には、上記アニオン界面活性剤と上記ノニオン界面活性剤との配合比が、該アニオン界面活性剤：該ノニオン界面活性剤=100:1~1:100の重量比となるよう用いることが好ましい。両者の配合比がこの範囲外、即ち、該アニオン界面活性剤の配合量が上記範囲を超えて多くなると、例えばインクジェットプリンタに用いた場合に吐出挙動が悪化する虞れがあり、一方、該ノニオン界面活性剤の配合量が上記範囲を超えて多くなると、分散性が低下する虞れがある。両者の配合比は、該アニオン界面活性剤：該ノニオン界面活性剤=90:1~1:70であることが更に好ましく、70:1~1:50であることが最も好ましい。

【0034】また、上記ノニオン界面活性剤に加えて、アミノ酸型化合物、ペタイン型化合物等の両性界面活性

剤を本発明の水系顔料インクに配合することもできる。これらの界面活性剤は、本発明の水系顔料インク中に0.01~5重量%配合されることが好ましい。

【0035】また、本発明の水系顔料インクにおいては、湿潤剤ないし保湿剤として、水溶性溶剤を用いることができる。該水溶性溶剤は、湿潤剤ないし保湿剤としての機能を有するものであればその種類に特に制限は無く、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチカルビトール、エチカルビトール、ブチカルビトール、エチカルビトールアセテート、ジエチカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエーテル類、アセテート類；チオジグリコール；N-メチル-2-ピロリドン；1,3-ジメチルイミダゾリジノン；トリエタノールアミン；ホルムアミド；ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルスルホキシドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの水溶性溶剤は、本発明の水系顔料インク中に0.1~30重量%配合されることが好ましく、0.1~15重量%配合されることが更に好ましい。

【0036】また、本発明の水系顔料インクにおいては、インクの記録紙への浸透性の向上と裏抜け（記録紙への裏側へのインクのしみ出し）防止とのバランスを図るために、ポリプロピレングリコールを配合することが好ましい。ポリプロピレングリコールは、その分子量が400~3000であることが好ましく、400~2000であることが更に好ましい。ポリプロピレングリコールは、本発明の水系顔料インク中に0.01~3重量%配合されることが好ましく、0.01~1重量%配合されることが更に好ましい。

【0037】また、インクの乾燥性を向上させるために、本発明の水系顔料インクに脂肪族一価アルコールを配合することが好ましい。該脂肪族一価アルコールとしては、エチアルコール、1-プロピルアルコール、及び2-プロピルアルコールのうちの一種又は二種以上を用いることが好ましく、1-プロピルアルコールを用いることが特に好ましい。該脂肪族一価アルコールは、本発明の水系顔料インク中に好ましくは0.01~10重量%配合され、更に好ましくは0.1~8重量%配合される。特に、該脂肪族一価アルコールの配合量を、上記高分子分散剤の配合量との関係において、両者の配合比が該高分子分散剤：該脂肪族一価アルコール=1:10

~1:1となるように調整することにより、インクの乾燥性が一層向上する。

【0038】更に、本発明の水系顔料インクにおいては、特にインクジェット記録用インクとして用いた場合の間欠吐出性を向上させるために、分子量が400~3500（特に、400~2000）であるポリエチレングリコールジサルフェート塩を配合することもできる。該ポリエチレングリコールジサルフェート塩は、本発明の水系顔料インク中に0.01~3重量%配合されることが好ましく、0.01~1重量%配合されることが更に好ましい。

【0039】同様に、間欠吐出性を向上させるために、本発明の水系顔料インクに糖類を配合することもできる。該糖類としては、D-グルコース、フルクトース、マルトース及びサッカロースのうちの一種又は二種以上を用いることが好ましく、サッカロースを用いることが特に好ましい。該糖類は、本発明の水系顔料インク中に好ましくは0.1~5重量%配合され、更に好ましくは0.1~3重量%配合される。特に、該糖類の配合量を、上記高分子分散剤の配合量との関係において、両者の配合比が該高分子分散剤：該糖類=20:1~1:3となるように調整することにより、間欠吐出性が一層向上する。

【0040】また同様に、間欠吐出性を向上させるために、本発明の水系顔料インクにN-メチル-2-ピロリドンや1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の窒素含有複素環化合物を配合することもできる。該窒素含有複素環化合物は、本発明の水系顔料インク中に好ましくは0.01~10重量%配合され、更に好ましくは0.1~5重量%配合される。

【0041】更に同様に、間欠吐出性を向上させるために、本発明の水系顔料インクに非プロトン性極性溶媒を配合することもできる。該非プロトン性極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、及びスルホランのうちの一種又は二種以上を用いることが好ましい。該非プロトン性極性溶媒は、本発明の水系顔料インク中に好ましくは0.01~10重量%配合され、更に好ましくは0.1~5重量%配合される。

【0042】間欠吐出性を向上させ得るこれらポリエチレングリコールジサルフェート塩、糖類、窒素含有複素環化合物、及び非プロトン性極性溶媒は、特に、平均粒径が0.05~3μmの顔料と併用することにより間欠吐出性が更に一層向上する。

【0043】また、本発明の水系顔料インクにおいては、インクの定着性を向上させるために、アクリル系、水性ウレタン系、スチレン-ブタジエン系、ポリエステル系等のエマルションを配合することが好ましい。とりわけ、アクリル-ウレタン共重合体エマルションを配合することが好ましい。該エマルションとしては、アクリル-ウレタンブロック共重合体（アクリル鎖からなる主

鎖の側鎖にウレタンがグラフトした共重合体)エマルションを用いることが好ましい。該エマルションにおける共重合体の重量平均分子量は10000~300000であることが好ましく、20000~250000であることが更に好ましい。該エマルションは、固形分濃度として、本発明の水系顔料インク中に0.01~10重量%配合されることが好ましく、0.05~5重量%配合されることが更に好ましい。

【0044】同様に、インクの定着性向上させるために、本発明の水系顔料インクに重量平均分子量が800~300000であるポリエチレンイミンを配合することもできる。該ポリエチレンイミンとしては、アクリル鎖からなる主鎖の側鎖にグラフトされたポリエチレンイミン、水酸化処理されたポリエチレンイミン、及び両性イオン化されたポリエチレンイミンのうちの一種又は二種以上を用いることが好ましく、水酸化処理されたポリエチレンイミンを用いることが特に好ましい。該ポリエチレンイミンは、本発明の水系顔料インク中に0.01~10重量%配合されることが好ましく、0.05~5重量%配合されることが更に好ましい。

【0045】本発明の水系顔料インクにおいては、更に必要に応じてシリコーン系化合物等の消泡剤、クロロメチルフェノール系化合物等の防黴剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を配合することもできる。

【0046】本発明の水系顔料インクは、印刷像の印字濃度、特に黒色の印字濃度を向上させ得る点から、そのpHが9.5~13.0であることが好ましく、10.0~12.0であることが更に好ましい。pHを上記範囲内とするためには、本発明の水系顔料インクにpH調整剤、例えばアミノアルコールを配合すればよい。該アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン(例え

- ・顔料A
- ・高分子分散剤A
- ・アニオン界面活性剤A
- ・ジエチレングリコール
- ・2-アミノエタノール
- ・水

上記成分をサンドミルで4時間分散し、分散液Aとした。次いで、分散液A及び下記成分を下記の配合比とな

- ・分散液A
- ・高分子分散剤A
- ・アニオン界面活性剤A
- ・ジエチレングリコール
- ・2-アミノエタノール
- ・水

上記の成分を配合後、遠心分離機で遠心分離(2500G、20分間)し、粗大粒子を除去して水系顔料インクを得た。この水系顔料インクの保存安定性を下記【測定方法】に従い測定した。その結果を表1に示す。尚、上

* ば、2-アミノエタノール)、トリエタノールアミン等を用いることが好ましい。

【0047】上述の各成分を混合して本発明の水系顔料インクを調製する方法に特に制限はなく、従来公知の装置、例えばボールミル、サンドミル、アトライター、バスクットミル、ロールミル等を使用して調製することができる。本発明の水系顔料インクの調製に際しては、粗大粒子を除去することが好ましい。例えば、上述の各成分を配合して得られたインクを、透心分離機で遠心分離(2500G、20分間)することによって、好ましくは2000nm以上、更に好ましくは1000nm以上の粒子を除去する。これによって、目詰まりのないインクが得られるので好ましい。

【0048】本発明の水系顔料インクは、万年筆やボールペン、マジックペン、サインペン等の通常の筆記具用のインクとして用いられ、特にインクジェット記録用インクとして好適に用いられる。本発明の水系顔料インクをインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクジェット記録方式を用いたプリンターであれば、如何なるプリンターにおいても用いることができる。例えば、プリンターヘッドに配設された発熱抵抗素子のヒーター等による熱エネルギーを用いて記録を行う熱ジェット記録方式のプリンター、及びプリンターヘッドに配設された圧電素子を用いて記録を行う圧電素子記録方式のプリンターの何れにも使用することができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例をもって本発明の有効性を例示する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。尚、以下の例中、「部」及び「%」は特に断らない限りそれぞれ重量部及び重量%を表す。

* 【0050】【実施例1】

- | |
|---------|
| 15部 |
| 2部 |
| 1部 |
| 7部 |
| 1部 |
| 残部(74部) |

※のようにディゾルバーで希釈した。

※40

- | |
|-----------|
| 33.3部 |
| 1.3部 |
| 0.7部 |
| 4.7部 |
| 0.7部 |
| 残部(59.3部) |

記の成分において、顔料A、高分子分散剤A、アニオン界面活性剤Aの詳細は表2に示す通りである。

【0051】【測定方法】

50 保存安定性

得られたインクを60°Cで120時間、及び40°Cで2ヶ月間保存した後、2500Gで20分間遠心分離し、遠心分離後のインクの固形分濃度(wt%)を測定した。同様の方法で常温保存(25°C、120時間)されたりインクの固形分濃度(wt%)を測定した。測定値をそれぞれ下記式(I)、及び(II)に代入し、インクの

$$\text{濃度変化(%)} = \frac{\text{インクの固形分} \quad 25^{\circ}\text{C}, 120\text{時間保存インク} - 60^{\circ}\text{C}, 120\text{時間保存インク}}{\text{の固形分濃度(wt%)} \quad \text{の固形分濃度(wt%)}} \times 100 \quad (\text{I})$$

$$\text{濃度変化(%)} = \frac{\text{インクの固形分} \quad 25^{\circ}\text{C}, 120\text{時間保存インク} - 40^{\circ}\text{C}, 2\text{ヶ月保存インク}}{\text{の固形分濃度(wt%)} \quad \text{の固形分濃度(wt%)}} \times 100 \quad (\text{II})$$

【0053】評価基準

○≤インクの固形分濃度変化≤3···◎

3<インクの固形分濃度変化≤5···○

5<インクの固形分濃度変化≤10···△

10<インクの固形分濃度変化···×

【0054】【実施例2~5及び比較例1~4】顔料、

高分子分散剤及びアニオン界面活性剤の種類及び配合量

をそれぞれ表1に示す通りとする以外は実施例1と同様

* 固形分濃度変化(%)を算出した。算出されたインクの固形分濃度変化値からインクの保存安定性を下記の基準で評価した。

【0052】

【数1】

※にして水系顔料インクを得た。得られた水系顔料インクについて実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。尚、実施例2~5及び比較例1~4で用いられた顔料、高分子分散剤及びアニオン界面活性剤の詳細は表2に示す通りである。

【0055】

20 【表1】

※

		顔料	高分子分散剤	アニオン界面活性剤	保存安定性	
実施例	1				60°C, 120時間	
	A 5%	A 2%	A 1%	◎		
	2	A 6%	B 3%	A 0.5%	◎	
	3	B 7%	B 2.7%	B 1%	◎	
	4	A 4%	C 1%	A 0.4%	○	
	5	C 4.5%	C 1.2%	C 1.5%	○	
比較例	1	A 5%	A 2%	—	○	△
	2	B 5%	—	A 1%	×	×
	3	B 7%	D 7%	C 0.07%	△	△
	4	C 3%	E 0.03%	B 0.07%	×	×

【0056】

* * 【表2】

顔 料	A	カーボンブラック
	B	C. I. ピグメント・ブルー 15:3
	C	C. I. ピグメント・レッド 48:3
高 分子 分 散 剂	A	メタクリル酸のメトキシポリエチレングリコール (EO付加数: 120個/分子) エステルとメタクリル酸ナトリウムとの共重合体 〔单量体のモル比 (前者/後者) = 30/70〕
	B	メタクリル酸のメトキシポリエチレングリコール (EO付加数: 23個/分子) エステルとアクリル酸ナトリウムとの共重合体 〔单量体のモル比 (前者/後者) = 20/80〕
	C	アクリル酸のメトキシポリエチレングリコール (EO付加数: 9個/分子) エステルとメタクリル酸ナトリウムとの共重合体 〔单量体のモル比 (前者/後者) = 35/65〕
	D	スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体 〔競争: 180、平均分子量: 15000〕
	E	スチレンー α -メチルスチレンーアクリル酸ーエチルアクリレート共重合体 〔競争: 168、平均分子量: 10100〕
界面活性剤	A	ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム
	B	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
	C	ラウリル硫酸ナトリウム

【0057】表1に示す結果から明らかなように、特定の高分子分散剤及びアニオン界面活性剤を用いた本発明の水系顔料インク（実施例1～5）は、該特定の高分子分散剤及びアニオン界面活性剤の何れか一方のみを用いた比較例1及び2の水系顔料インクや、分散剤としてスチレンーアクリル酸共重合体を用いた比較例3及び4の水系顔料インクに比して長期間及び高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散安定性に優れていることが分かる。特に、本発明の水系顔料インクは、熱エネルギー

※一及び圧電素子を用いて記録を行ラインクジェット記録方法の何れにおいても良好な結果が得られることが分かる。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、長期間及び高温保存下等の過酷な条件下における顔料の分散安定性に優れた水系顔料インクが得られる。また、本発明によれば、特にインクジェット記録用インクとして適した水系顔料インクが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 柳 秀樹

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内

(72)発明者 鈴木 祥一

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内

(72)発明者 若林 繁美

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内

(72)発明者 辻井 善明

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内